

K. Saegusa  
Filed 4/11/01  
Q 64055  
1 of 1 4

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

1c872 U.S. PTO  
09/832209  
04/11/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2000年 4月19日

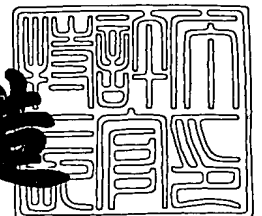
出 願 番 号  
Application Number: 特願2000-117647

出 願 人  
Applicant(s): 住友化学工業株式会社

2001年 3月 2日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3012886

【書類名】 特許願  
【整理番号】 P151421  
【提出日】 平成12年 4月19日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C04B 35/465  
C04B 35/48  
H01J 11/02

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

【氏名】 田中 紳一郎

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

【氏名】 三枝 邦夫

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代表者】 香西 昭夫

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3404

【選任した代理人】

【識別番号】 100094477

【弁理士】

【氏名又は名称】 神野 直美

【電話番号】 06-6220-3404

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3404

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903380

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ガラスペースト配合用無機粉末およびそれを用いるガラスペースト

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 屈折率が 2.0 以上であり、光反射スペクトルにおいて、光の波長の 400 nm、550 nm および 700 nm における反射率がいずれも 80 % 以上であり、SEM 写真による一次粒径が 0.1  $\mu$ m 以上 10  $\mu$ m 以下であり、BET 比表面積が 0.1 m<sup>2</sup>/g 以上 10 m<sup>2</sup>/g 以下であることを特徴とするガラスペースト配合用無機粉末。

【請求項 2】 無機粉末の SEM 写真による一次粒径を BET 比表面積から算出した一次粒径で除した値が 0.1 以上 5 以下である請求項 1 記載のガラスペースト配合用無機粉末。

【請求項 3】 無機粉末を構成する粒子が、実質的に破砕面を有さない多面体形状である請求項 1 記載のガラスペースト配合用無機粉末。

【請求項 4】 無機粉末がチタン酸マグネシウム粉末である請求項 1 記載のガラスペースト配合用無機粉末。

【請求項 5】 ガラス転移点が 500℃ 以下である低融点ガラス粉末に請求項 1 の無機粉末を 1 重量% 以上 80 重量% 以下配合してなる組成物に有機物を加えて混合したガラスペースト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、プラズマディスプレイパネル（以下「PDP」と称する）の基板に形成される隔壁等を使用されるガラス材料のフィラーとして好適な無機粉末およびガラスペーストに関する。

【0002】

【従来の技術】

CRT やカラー液晶ディスプレイでは画面の大型化が困難であるが、PDP はそれを可能とするフラットパネルディスプレイであり、公共スペースにおける表

示用や大画面のテレビ用として期待されている。PDPは隔壁で区切られ希ガスが封入された空間に、電極間で放電を起こし、発生したプラズマから放出される紫外線を、蛍光体により可視光に変換して表示する仕組みになっている。隔壁はガラス製であり、ガラス粉末を成形し焼成して緻密化することにより作製されている。ガラス粉末にアルミナやジルコン等の無機粉末を充填することは従来から提案されていた。ガラス粉末で隔壁を成形後、焼成する工程において熔融状態となったガラスが成形された形を保つようにすることがこれら無機粉末添加の目的であった。

## 【 0 0 0 3 】

ガラス粉末で成形された隔壁の反射率を向上させることができれば、隔壁表面に塗布された蛍光体から発せられた光を効率良く表示に使用することができ、実質的に画面の明るさの向上を図ることができる。従来は無機フィラーとしてアルミナやジルコンが使用されてきたが、光の反射機能は不十分であった。アルミナ（屈折率は1.77）やジルコン（屈折率は1.9）より屈折率の高い無機粉末を隔壁のガラスのフィラーとして使用し、蛍光体よりパネル後方に発せられた光を隔壁において高屈折率のフィラー粒子によりパネル前方へ反射することにより、輝度向上が図れる可能性がある。反射材として、屈折率が2.6と高い酸化チタンを使用する考えは、例えば、特開平8-321257号公報に「蛍光体の発光を有効にパネル前面に導く目的で、逆に隔壁を白くした方が良い場合もある。この場合には、耐火性の白色顔料としてチタニア等が用いられる。」との開示がある。しかし酸化チタン（チタニア）は青色発光蛍光体からの光の反射が弱い傾向があり、高反射機能フィラーとしては不十分であった。

また、特開平11-60273号公報には、ガラス粉末に酸化チタン粉末を添加し焼成して得られた膜厚15 $\mu$ mのガラス膜の、波長460nm、550nmおよび620nmにおける反射率がそれぞれ70%、65%および62%である実施例が開示されているが、無機フィラーとして酸化チタンを使用しており、青色発光蛍光体から発せられた光の反射が不十分であるとの問題を解決するものではなかった。

## 【 0 0 0 4 】

## 【発明が解決しようとする課題】

光を反射する能力を高めるには、屈折率が高い必要がある。PDPの隔壁はガラスで構成されており、そのガラスとフィラーである無機粉末の屈折率の差が小さければ、フィラー粒子とガラスマトリックスの界面で光を反射する能力が小さくなるので、屈折率はガラスマトリックスより大幅に大きい2.0以上であることが望ましい。屈折率の上限は無いが、通常工業的に使用できる物質の中ではチタニアの2.6が最も大きい。しかし、チタニアは屈折率が高いにもかかわらず青色発光蛍光体からの光の反射が不十分である。PDP隔壁となるガラスペースト用フィラーとして好適なフィラー用無機粉末は、屈折率の値が高いだけでは不十分であり、粉末として測定した光の反射率が高く、しかも特定波長の赤、青、緑の光、すなわち、可視光の短波長側下限に近い波長400nm～可視光の長波長側上限に近い波長700nmにおける反射率が高いことが必要である。

本発明の目的は、PDPの基板に形成される隔壁等を使用されるガラス材料に無機粉末を添加したガラスペーストに配合するフィラーとして好適な、光の反射機能の高いガラスペーストフィラー用無機粉末を提供することにある。

## 【0005】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意探索検討の結果、特定以上の屈折率を有し、特定波長の赤、青、緑の光における反射率が高い、特定の粒径範囲の無機粉末が、特にPDP隔壁材として使用するガラスペーストに配合するフィラーとして好適であることを見出し、本発明を完成させるに至った。

## 【0006】

すなわち、本発明は、屈折率が2.0以上であり、光反射スペクトルにおいて、光の波長の400nm、550nmおよび700nmにおける反射率がいずれも80%以上であり、SEM写真による一次粒径が0.1 $\mu$ m以上10 $\mu$ m以下であり、BET比表面積が0.1m<sup>2</sup>/g以上10m<sup>2</sup>/g以下であるガラスペースト配合用無機粉末を提供する。また本発明は、ガラス転移点が500℃以下である低融点ガラス粉末に上記無機粉末を1重量%以上80重量%以下配合してなる組成物に有機物を加えて混合したガラスペーストを提供する。

【 0 0 0 7 】

【発明の実施の形態】

以下本発明について詳細に説明する。

本発明において、PDP隔壁となるガラスペースト配合用無機粉末の屈折率は2.0以上であることが望ましく、また、該粉末の光の反射率は、該粉末を板状に成形するかまたはX線回折測定用のホルダーなどを利用して押し固めて平らな面状とし、積分球を備えた反射スペクトル測定装置を使用して測定する。

本発明において、反射スペクトルを測定する光の波長の範囲は、可視光の光の範囲であり、可視光の波長の短い側の下限に近い400nmから、長い側の上限に近い700nmの範囲である。すなわち、可視光の短波長側下限に近い波長400nmと、可視光の長波長側上限に近い波長700nmと、中間波長の緑色に該当する550nmであり、それぞれの波長における反射率がすべて80%以上である場合に高反射機能のPDP隔壁となるガラスペースト用フィラーとなる。反射率の値はそれぞれ90%以上が望ましい。400nmと550nmと700nmの間の波長においても吸収が少なく反射率が高いことが望ましいので、500nmと600nmにおける反射率も80%以上であることが望ましく、90%以上がさらに望ましい。

【 0 0 0 8 】

本発明の無機粉末はPDP隔壁を製造する材料であるガラスペーストに添加するフィラー用であるので、PDP隔壁材料用のガラス粉末と適切に混合できなければならない。ガラス粉末との混合には、ガラス粉末との粒径差が少ない、SEM写真による一次粒径が0.1μm以上10μm以下の範囲が好適であり、好ましくは0.3μm以上5μm以上の範囲である。一次粒径が0.1μm未満または10μmを超えると、ガラス粉末との混合が適切に行えない場合がある。

【 0 0 0 9 】

BET比表面積範囲は0.1m<sup>2</sup>/g以上10m<sup>2</sup>/g以下であり、0.3m<sup>2</sup>/g以上5m<sup>2</sup>/g以下が好ましい。BET比表面積が0.1m<sup>2</sup>/g未満または10m<sup>2</sup>/gを超えると、ガラス粉末との混合が適切に行えない場合がある。

【 0 0 1 0 】

PDP隔壁材用ガラスペーストに用いる無機粉末は凝集粒子の少ないことが望ましく、SEM写真による一次粒径をBET比表面積から算出した一次粒径で除した値が望ましくは0.1以上3以下、さらに望ましくは0.5以上1.5以下である。

#### 【0011】

BET比表面積から算出した一次粒径は、6（定数）÷（無機粉末の理論密度で単位は $\text{g}/\text{cm}^3$ ）÷BET比表面積（ $\text{m}^2/\text{g}$ ）により求めることができる。凝集粒子が多い場合は、粒子の面同士がつながっているため表面積が小さくなるので粒径が大きく算出され、その結果、SEM写真による一次粒径をBET比表面積から算出した一次粒径で除した値が小さくなるので、0.1以上が望ましく、0.5以上がさらに望ましい。凝集粒子は隔壁を形成した場合に隔壁中の欠陥の原因となる。一方、粒子形状が不定形で面に欠陥が多く、凹凸が多い場合はBET比表面積が大きくなるのでBET比表面積から算出した一次粒径が小さくなり、SEM写真による一次粒径をBET比表面積から算出した一次粒径で除した値は大きくなり、3以下が望ましく、1.5以下がさらに望ましい。粒子表面に欠陥が多く凹凸が多い場合は、光の反射効果が十分発現しない。

#### 【0012】

本発明の無機粉末としては、上記の要件を満たす金属酸化物の粉末であればよく、例えば、チタン酸化マグネシウム粉末またはジルコニア粉末等が挙げられる。

チタン酸マグネシウムの屈折率は2.3であり、ジルコニアの2.0より大きく、チタン酸マグネシウムの方が望ましい。

#### 【0013】

チタン酸マグネシウム粉末は、例えば、次のようにして製造することができる。

チタン源としては、酸化チタンの硫酸法の製造工程で生じるメタチタン酸スラリーを乾燥させて得られた粉末や、あるいは四塩化チタン水溶液の中和や加水分解により生じるオルトチタン酸等、加熱により酸化チタンに転換しうるチタン化合物粉末または酸化チタン粉末を用いることができる。マグネシウム源としては



、水酸化マグネシウムや炭酸マグネシウム等、加熱により酸化マグネシウムに転換しうるマグネシウム化合物または酸化マグネシウムを用いることができる。

【 0 0 1 4 】

該チタン源と該マグネシウム源とを混合して焼成用の混合原料を作製する。混合は乾式または水やイソプロピルアルコール等を用いた湿式ボールミルにより行うことができる。あるいは振動ミル、らいかい機、アトリッションミル、ヘンシェルミキサー等通常工業的に使用される混合方法で行うことができる。

【 0 0 1 5 】

該混合原料を空气中 8 0 0 ~ 1 2 0 0 ℃ の温度範囲で焼成することにより、チタン酸マグネシウムが生成する。また、該混合原料を塩化水素、塩素または塩素と水蒸気を含む雰囲気中で 6 0 0 ~ 1 2 0 0 ℃、望ましくは 9 0 0 ~ 1 1 0 0 ℃ の温度範囲で、1 0 分以上 6 時間以下焼成することにより、チタン酸マグネシウム粉末（粒子）を得ることもできる。

【 0 0 1 6 】

本発明に用いるジルコニアは、オキシ塩化ジルコニウム等を原料として、上記のチタン酸マグネシウム粉末と同様の方法にて製造できる。

【 0 0 1 7 】

焼成には工業的に使用される、バッチ式焼成炉、トンネル炉、ロータリーキルンが使用できるが、塩化水素や塩素を使用する場合は、ガス雰囲気が制御できる炉が望ましい。

【 0 0 1 8 】

粒子形状については、実質的に破砕面を有さない多面体形状が球状よりも反射や散乱に適しているので望ましい。該多面体形状の粒子は無機物質の単結晶よりなる粒子により実現される。単結晶粒子は原子の配列に起因する結晶面が粒子表面に現れ、粒子に多面体形状を賦与する。立方体や直方体の形状を基本とする結晶構造では、面の数は 6 面以上であり、六角柱の形状を基本とする結晶構造の場合は、面の数は 8 面以上となる。面の数が 3 0 面を超えると形状が球状に近くなり、光の反射が球状粒子と変わらなくなる。

【 0 0 1 9 】

本発明のガラスペースト配合用無機フィラーを使用するPDP隔壁用のガラスペーストは、例えば特開平11-92171号公報に開示されているような公知の方法で、バインダーと溶剤と低融点ガラス粉末と本発明の無機フィラーを混合して作製することができる。バインダーとしては例えば、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ニトロセルロース等のセルロース系樹脂、あるいはポリブチルアクリレート、ポリイソブチルメタクリレート等のアクリル系樹脂、あるいはポリビニルアルコール系樹脂等の高分子化合物を挙げることができる。溶剤としては、アセトン、イソプロピルアルコールのような低沸点溶剤、ブチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトールアセテート、ナフサ、ミネラルターペンのような高沸点溶剤を挙げることができる。ガラスペーストにはさらに、ジブチルフタレートやジオクチルフタレート等の可塑剤、あるいは分散剤、滑剤等を添加することもできる。

#### 【0020】

本発明のガラスペーストは、AC型プラズマディスプレイパネルのストライプ状またはワッフル状（＃型）隔壁の作製、DC型のセル状構造（＃型）の隔壁形成等に用いることができる。

#### 【0021】

##### 【実施例】

以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

なお、本発明における各種の測定は次のように行った。

##### 1. 反射スペクトル

粉末を深さ0.5mmの窪みを有するX線回折用のサンプルホルダーに圧密して取り付け、粉末が露出した面の反射スペクトルをミノルタカメラ株式会社製分光測色計CM2002型により測定を行った。

##### 2. SEM写真による一次粒径

SEM（走査型電子顕微鏡、日本電子株式会社製：T-220）を使用して粉末の写真を撮影し、その写真から5ないし10個の粒子を選び出して大きさを測定し、その平均値を求めた。

##### 3. BET比表面積

マイクロメリティックス社製フローソープII2300型を使用してBET1点法により測定した。

#### 4. X線回折パターンによる相の同定

株式会社リガク製RU-200を使用し、40kV-30mAの条件で10～70度の範囲でX線回折パターンを測定し、その結果から相を判断した。

#### 【0022】

##### 参考例1

石原産業株式会社製アナターゼ型酸化チタンA-100（商品名）を462gと協和化学工業株式会社製水酸化マグネシウム200-06H（商品名）を344g秤量して容積10Lのポリエチレン製の容器に入れた。該容器に直径15mmの鉄芯入りプラスチックボール9.7kgを入れ、2時間乾式でボールミル混合を行った。得られた混合物を空气中1100℃で1時間焼成し、得られた粉末を、日本ニューマチック工業株式会社製ジェットミルPJM-100SP型を使用し、空気圧0.6MPa（6kg/cm<sup>2</sup>）で粉碎した。得られた粉末はX線回折の結果、チタン酸マグネシウム粉末であった。

#### 【0023】

##### 実施例1

得られたチタン酸マグネシウム粉末のBET比表面積は3.7m<sup>2</sup>/g、SEM写真による平均一次粒径は0.4μmであった。BET比表面積から算出した粒径は0.4μmとなり、（SEM写真による一次粒径）／（BET比表面積から算出した一次粒径）は1.0となる。得られたチタン酸マグネシウム粉末の反射スペクトルを測定した結果、400nm、500nm、550nm、600nm、700nmにおける反射率は各々92.0%、95.8%、96.5%、96.8%、97.1%であった。

#### 【0024】

因みに、該粉末を低融点ガラスに添加して反射スペクトル測定を行った。該チタン酸マグネシウム粉末2.0gを、ガラス転移点が420℃のガラス粉末である旭硝子株式会社製ASF-1340（商品名）8.0gに加え、1時間のボールミル処理により乾式で混合した。得られた粉末約2gを内径13mmの金型を

使用して 60MPa ( $600\text{ kg/cm}^2$ ) の圧力でペレット状に一軸プレスにより成形した。得られた成形体を炉内に設置し、昇温速度  $5^\circ\text{C}/\text{分}$ 、空気雰囲気中  $600^\circ\text{C}$  で 20 分保持して焼成した。このようにして得られたペレット状焼成物の反射スペクトルを測定した。400nm、500nm、550nm、600nm、700nm における反射率は各々 68.0%、85.4%、86.9%、88.5%、91.5% であり、ガラスに添加した場合においても 400~700nm の波長範囲で高い反射率を実現できることが示された。

## 【0025】

## 比較例 1

石原産業株式会社製ルチル型酸化チタン CR-EL (商品名) の反射スペクトルを測定した結果、400nm、500nm、550nm、600nm、700nm における反射率は各々 44.5%、93.3%、94.1%、94.5%、95.4% であり、特に波長 400nm における反射率が低かった。粉末の BET 比表面積は  $6.8\text{ m}^2/\text{g}$ 、SEM 写真による粒径は  $0.21\mu\text{m}$  であった。BET 比表面積から算出した粒径は  $0.21\mu\text{m}$  となり、(SEM 写真による一次粒径) / (BET 比表面積から算出した一次粒径) は 1.0 となる。

## 【0026】

因みに、該酸化チタン粉末 2.0g を、ガラス転移点が  $420^\circ\text{C}$  のガラス粉末である旭硝子株式会社製 ASF-1340 (商品名) 8.0g に加え、1 時間のボールミル処理により乾式で混合した。得られた粉末約 2g を内径 13mm の金型を使用して 60MPa ( $600\text{ kg/cm}^2$ ) の圧力でペレット状に一軸プレスにより成形した。得られた成形体を炉内に設置し、昇温速度  $5^\circ\text{C}/\text{分}$ 、空気雰囲気中  $600^\circ\text{C}$  で 20 分保持して焼成した。このようにして得られたペレット状焼成物の反射スペクトルを測定した。400nm、500nm、550nm、600nm、700nm における反射率は各々 30.4%、80.8%、83.2%、84.9%、87.1% であり、波長 400nm における反射率が低くなった結果は粉末のみの測定結果の傾向と一致した。

以上のように、酸化チタン (チタニア) は屈折率が 2.6 と高いが、粉末の 400nm における反射率が低く 50% 未満であり、本発明の PDP 隔壁材料であ

るガラスペーストに添加する高反射機能フィラー用としては不十分であることがわかる。すなわち、酸化チタンをガラスフィラーとして使用した場合は、特に400nmにおける反射率低下が問題となるが、本発明の無機粉末を該フィラーとしてガラス粉末に混合し、成形し焼成することにより、フィラーを含んだガラス材料の反射率は、400nmにおいても60%以上、500～700nmにおいては80%以上の高い値が実現できる。

【0027】

【発明の効果】

本発明によれば、プラズマディスプレイパネル（PDP）の隔壁形成用ガラスペーストのフィラーとして好適な無機粉末を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 PDPの基板に形成される隔壁等を使用されるガラス材料に無機粉末を添加したガラスペーストに配合するフィラーとして好適な、光の反射機能の高いガラスペーストフィラー用無機粉末を提供する

【解決手段】 屈折率が2.0以上であり、光反射スペクトルにおいて、光の波長の400nm、550nmおよび700nmにおける反射率がいずれも80%以上であり、SEM写真による一次粒径が0.1 $\mu$ m以上10 $\mu$ m以下であり、BET比表面積が0.1m<sup>2</sup>/g以上10m<sup>2</sup>/g以下であるガラスペースト配合用無機粉末、及びガラス転移点が500℃以下である低融点ガラス粉末に上記無機粉末を1重量%以上80重量%以下配合してなる組成物に有機物を加えて混合したガラスペースト。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名 住友化学工業株式会社